

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) RU (11) **2 668 942** (13) C1

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ
(51) МПК
G01T 1/11 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

Статус: действует (последнее изменение статуса: 17.10.2018)

(21)(22) Заявка: **2017125639**, 17.07.2017(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
17.07.2017Дата регистрации:
05.10.2018

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 17.07.2017

(45) Опубликовано: **05.10.2018** Бюл. № **28**

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: N. S. Akhmadullina, A. S. Lysenkov et al. Effect of Dopant Concentration on the Phase Composition and Luminescence Properties of Eu²⁺ - and Ce³⁺ - Doped AlONs. Inorganic Materials, 2015, Vol. 51, No. 5. pp. 473-481. RU 2445646 C2, 20.03.2012. SU 1011666 A1, 15.04.1983. US 6723995 B2, 20.04.2004.

Адрес для переписки:

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19,
УРФУ, Центр интеллектуальной
собственности, Маркс Т.В.

(72) Автор(ы):

**Ягодин Виктор Валерьевич (RU),
Ищенко Алексей Владимирович (RU),
Шульгин Борис Владимирович (RU),
Гилязетдинова Гульнара Фраиловна (RU),
Сарычев Максим Николаевич (RU),
Иванов Владимир Юрьевич (RU),
Ахмадуллина Наиля Сайфулловна (RU),
Лысенков Антон Сергеевич (RU),
Каргин Юрий Федорович (RU),
Солнцев Константин Александрович (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

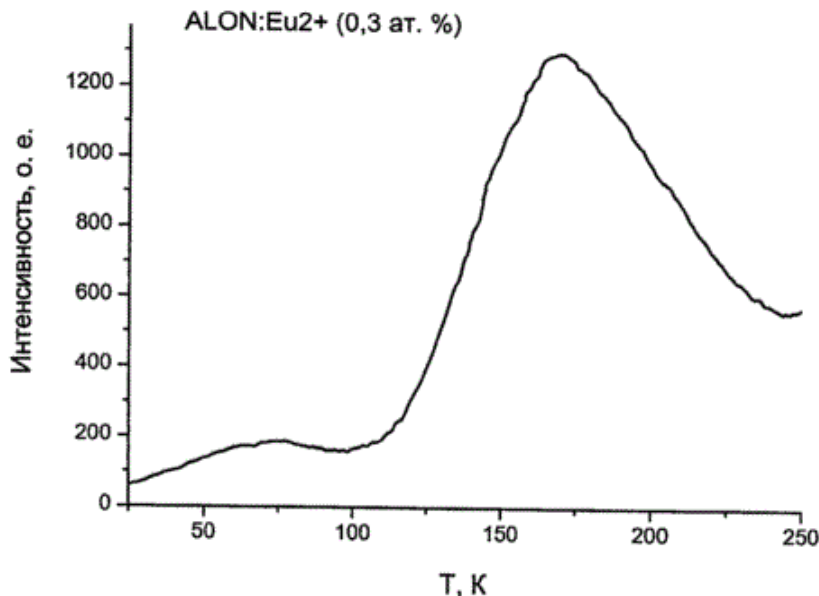
**Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования "Уральский федеральный
университет имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина" (УрФУ) (RU)**

(54) ТЕРМОЛЮМИНОФОР

(57) Реферат:

Изобретение относится к области низкотемпературной термолюминесцентной дозиметрии рентгеновского и гамма-излучения. Термолюминофор для низкотемпературной ТСЛ-дозиметрии на основе алона Al₅O₆N, синтезированного из химически чистого α-Al₂O₃ и нитрида алюминия, содержащего ряд примесей, при этом имеет состав, в котором содержание основного вещества Al₅O₆N - не менее 96%; причем в исходном AlN содержание N₂ - не менее 33.0 мас. %, O₂ - не более 1.2%, Fe - не более 0,08-0.1%, C - не более 0.05%, а содержание европия Eu²⁺ в исходном AlN и в конечном продукте алоне Al₅O₆N составляет 0,3-0,5 ат % (отн. Al). Технический результат – определение дозозатрат элементов и устройств, изготовленных на основе высокотемпературных сверхпроводников, работающих в полях ионизирующих излучений при температуре жидкого азота, а также других

устройств, функционирующих при сверхнизких температурах. 2 ил.



Фиг. 1

Изобретение относится к области низкотемпературной термолюминесцентной дозиметрии рентгеновского и гамма-излучения, пригодно для определения дозовой нагрузки/дозозатрат элементов и устройств, работающих в полях ионизирующих излучений при пониженной температуре, включая устройства космического базирования, например, для определения додозатрат солнечных батарей или других элементов космического базирования, работающих в открытом космосе и подверженных воздействию космической радиации. Предлагаемый термолюминофор пригоден для создания компактных ТСЛ-фотосенсорных датчиков с фотодиодной PIN-регистрацией.

Известен термолюминофор на основе фтористого кальция (В.И. Иванов. Курс дозиметрии. М.: Атомиздат. 1970. 320 с.) для дозиметрии рентгеновского и гамма-излучения, для которого кривые термо-стимулированной люминесценции (ТСЛ) имеют три рабочих максимума при 70-100, 150-190 и 250-300°C. Известный термолюминофор пригоден для регистрации экспозиционных доз рентгеновского и гамма-излучения от 1 мР до 5000 Р с погрешностью $\pm 2\%$. Однако известный термолюминофор набирает информацию о дозе облучения только при комнатной температуре. Использование термолюминофора на основе фтористого кальция для определения дозовой нагрузки на объекты облучения при низких температурах 25-180 К неизвестно.

Известен термолюминофор на основе фторида лития LiF-Mg (ТЛД-100) (Cooke D.W., Rhodes J.F. J. Appl. Phys 1981, v. 52(6), p. 4244-4247) для регистрации рентгеновского и гамма-излучения, который имеет низкотемпературные пики термолюминесценции при 20, 40, 60 и 138 К. Однако интенсивность этих низкотемпературных пиков невысока, их использование неэффективно для низкотемпературной дозиметрии. Кроме того, известный термолюминофор обладает синим спектром свечения и не пригоден для разработки устройств, использующих в качестве фотосенсорных датчиков компактные PIN-фотодиоды.

Достаточно близким по составу к заявляемому термолюминофору является известный люминесцентный светосостав на основе алона $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$, активированного ионами церия Ce^{3+} и ионами Eu^{2+} , сведения о котором опубликованы в статье «Effect of Dopant Concentration on the Phase Composition and Luminescence Properties of Eu^{2+} - and Ce^{3+} - Doped ALONs». Авторы N.S. Akhmadullina, A.S. Lysenkov, A.A. Ashmarin, Yu.F. Kargin, A.V. Ishchenko and B.V. Shulgin. (ISSN 0020-1685, Inorganic Materials, 2015, Vol. 51, №5, pp. 473-481). Однако этот известный светосостав на основе «of Eu^{2+} - and Ce^{3+} - Doped ALONs» близок к заявляемому только по входящим в него компонентам, а не по исполняемым функциям, поскольку он представлен в статье (и в Abstract, строки 7-8 и на стр. 474, левая колонка, строки 10-13) только как люминесцентный состав, только как люминофор, обладающий импульсной катодолуминесценцией при соответствующем возбуждении (pulsed cathodoluminescence (PSL)spectra). О термолюминесцентных свойствах светосостава

на основе алона $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$, активированного ионами церия Ce^{3+} и ионами Eu^{2+} , в указанной статье (ни в Abstract, строки 7-8; ни на стр. 474, левая колонка, строки 10-13) даже упоминания нет.

Наиболее близким по составу к заявляемому термолуминофору является термолуминофор на основе алона $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$, активированного ионами Eu^{2+} . Сведения о его термолуминесцентных свойствах опубликованы в статье «Thermoluminescence of Aluminium Oxynitride Doped with Ce^{3+} and Eu^{2+} Ions». V.V. Yagodin, G.F. Gilyazetdinova, A.V. Ishchenko, B.V. Shulgin, Yu.F. Kargin, N.S. Akhmadullina, A.S. Lysenkov. AIP Conference Proceedings 1886, 020077-1 - 020077-4. Published by the American Institute of Physics. Physics, Technologies and Innovation (PTI-2017). AIP Conf. Proc. 1886, 020077-1 - 020077-4; doi: 10.1063/1.5002974. Однако светосостав на основе алона $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$, допированного ионами Ce^{3+} и Eu^{2+} , известен только как высокотемпературный термолуминофор с максимумами ТСЛ при 350 -360 К. О его возможной ТСЛ-активности в области низких температур, близких к гелиевым температурам в указанной выше статье информации нет.

Техническая проблема, решаемая в настоящем изобретении, связана с разработкой низкотемпературного термолуминофора, для которого максимумы рабочих пиков ТСЛ лежат в области низких температур при 75 К и 170 К (второй пик). Такой термолуминофор (как детектор сопровождения) при определении дозозатрат элементов и устройств, работающих при низких температурах в полях ионизирующих излучений, в том числе в условиях их космического базирования, требует нагрева всего до 120-220 К и обеспечивает более оперативное получение дозиметрической информации при гораздо меньших энергозатратах на работу дозиметрического тракта, поскольку необходимость нагревать ТСЛ-датчик до температур 350-360 К отпадает.

Для решения вышеуказанной технической проблемы предложен термолуминофор, основным рабочим веществом которого является алон $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$, включающий особо чистый оксид алюминия Al_2O_3 , а также технический нитрид алюминия AlN , содержащий примесь европия Eu^{2+} (0,3-0,5 ат. % отн. Al), а также содержащий N_2 - не менее 33,0 мас. %, O_2 - не более 1,2 мас. %, Fe - 0,08-1 мас. %, C - не более 0,05 мас. %, с содержанием в термолуминофоре основного вещества $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$ не менее 96 мас. %. Для предлагаемого термолуминофора пики ТСЛ расположены в низкотемпературной области: первый пик в области 50-100 К (максимум при 75 К), а второй - в области 130-230 К (максимум при 170 К).

Примеры кривых ТСЛ для различных составов ALON : Eu^{2+} (примеры 1 и 2) приведены на Фиг. 1 и Фиг. 2.

Пример 1. Термолуминофор на основе $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$, активированного ионами европия с концентрацией (относительно алюминия) 0,3 ат. % Eu^{2+} , получали по известным методикам посредством восстановительного отжига смесей $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и AlN с Eu_2O_3 , или смесей $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и AlN с соответствующим ацетилацетонатным комплексом $\text{Eu}(\text{acac})_3$. В качестве исходных компонентов использовали изопропоксид алюминия $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ марки «х.ч.» (Fluka), оксид европия Eu_2O_3 марки «х.ч.», ацетилацетон марки «х.ч.», лимонную кислоту марки «х.ч.», ацетилацетонат европия $\text{Eu}(\text{acac})_3$ и нитрид алюминия AlN , полученный методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в ИСМ РАН (г. Черноголовка). Использовали химически чистый $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Однако, используемый нитрид алюминия AlN содержал ряд примесей: использовали технический порошок нитрида алюминия для клеев герметиков, имеющий состав: N_2 - не менее 33,0 мас. %, O_2 - не более 1,2 мас. %, Fe - не более 0,08-0,1 мас. %, углерод C - не более 0,05%; содержание $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$ как основного вещества в конечном продукте составляло не менее 96%. В качестве растворителей использовали дистиллированную воду, метанол марки «х.ч.», этанол марки «х.ч.» и изопропанол марки «х.ч.» без дополнительной очистки. Фазовый состав исходных порошков и полученных порошкообразных образцов $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N} : \text{Eu}^{2+}$ (Fe , C) был подтвержден результатами рентгеновского фазового анализа (РФА, дифрактометр XRD 6000 «Shimadzu», CuK_α излучение, графитовый монохроматор, $\lambda=1.540598\text{\AA}$).

В качестве держателя образцов при измерениях ТСЛ использовали медную подложку размером 1,2×1,2 см, которую предварительно покрывали специальным

лаком, не обладающим люминесцентными свойствами. Содержащий вышеуказанные примеси исследуемый порошок $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$, массой до 0,5 г насыпали на эту покрытую лаком подложку (расположенную в процессе приготовления пробы горизонтально) в количестве достаточном для обеспечения достаточной толщины образца с сохранением адгезии после высыхания лака. После этого медная подложка с готовым исследуемым образцом, закреплялась вертикально в криопальце RDK - 2050 измерительной установки. В измерительной установке для охлаждения образца термолуминофора до температуры 8 К использовали оптический криостат с системой охлаждения, работающей по замкнутому циклу Гиффорда - Мак-Магона. Термолуминофор при температуре 8 К был облучен рентгеновским излучением, доза 1 кГр (флюенс $3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$). Регистрация кривых ТСЛ выполнена в интегральном режиме в диапазоне длин волн от ультрафиолетовых (от 200 нм, - кварцевые входные окна криостата позволяли это делать) до красных, - до 650 нм с использованием ФЭУ-130 при линейном нагреве со скоростью 6 К/мин в диапазоне температур 8 -250 К.

Кривые ТСЛ термолуминофора на основе алона ALON : Eu^{2+} , Fe, C (с концентрацией ионов европия 0,3 ат % Eu^{2+}) приведены на Фиг. 1. Самый низкотемпературный пик ТСЛ предложенного термолуминофора расположен при температуре 70-80 К. Более интенсивный основной рабочий пик для низкотемпературного диапазона измерений имеет максимум при 160-170 К, он полностью показан на Фиг. 1 в диапазоне температур 100-250 К. Основной рабочий пик пригоден для определения дозозатрат элементов и устройств, изготовленных на основе высокотемпературных сверхпроводников, функционирующих в этой области температур, а также для определения дозозатрат других устройств, работающих в полях ионизирующих излучений при температуре от жидкого гелия до жидкого азота.

Для предложенного термолуминофора спектр свечения, имея максимумом при 500 нм, захватывает и красную область. Последнее позволяет применять предложенный термолуминофор для создания дозиметрических систем с компактной фотодиодной PIN-регистрацией, поскольку сенсорные PIN-структуры характеризуются повышенной чувствительностью в оранжево-красном (и инфракрасном) диапазонах спектра.

Пример 2.

Термолуминофор на основе $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$, активированного ионами европия с концентрацией (относительно алюминия) 0,5 ат % Eu^{2+} получали по известным методикам, как и в Примере 1, посредством восстановительного отжига смесей $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и AlN с Eu_2O_3 , а также с соответствующим ацетилацетонатным комплексом $\text{Eu}(\text{acac})_3$. В качестве исходных компонентов использовали изопропоксид алюминия $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ марки «х.ч.» (Fluka), оксид европия Eu_2O_3 марки «х.ч.», ацетилацетон марки «х.ч.», лимонную кислоту марки «х.ч.», ацетилацетонат европия $\text{Eu}(\text{acac})_3$ и нитрид алюминия AlN , полученный методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в ИСМ РАН (г.Черноголовка). Нитрид алюминия AlN (использовали технический порошок нитрида алюминия для клеев герметиков) в отличие от химически чистого $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, содержал ряд примесей и имел состав: N_2 - не менее 33.0 мас. %, O_2 - не более 1.2%, Fe - не более 0,08-0.1%, C - не более 0.05%; содержание основного вещества $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$ в конечном продукте - не менее 96%. В качестве растворителей использовали дистиллированную воду, метанол марки «х.ч.», этанол марки «х.ч.» и изопропанол марки «х.ч.» без дополнительной очистки. Фазовый состав исходных порошков и полученных порошкообразных образцов $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N} : \text{Eu}^{2+}$ был подтвержден результатами рентгеновского фазового анализа (РФА, дифрактометр XRD 6000 «Shimadzu», CuK_α излучение, графитовый монохроматор ($\lambda=1.540598\text{\AA}$)).

В качестве держателя образцов, как и в Примере 1, использовали медную подложку размером 1,2×1,2 см, которую предварительно покрывали специальным лаком, не обладающим люминесцентными свойствами. Исследуемый (имеющий вышеуказанные примеси) порошок $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$ массой до 0,5 г насыпали на эту покрытую лаком подложку, расположенную в процессе приготовления пробы горизонтально, в количестве необходимом для обеспечения достаточной толщины образца с сохранением адгезии после высыхания лака. Затем медную подложку с исследуемым образцом, закрепляли вертикально в криопальце измерительной установки.

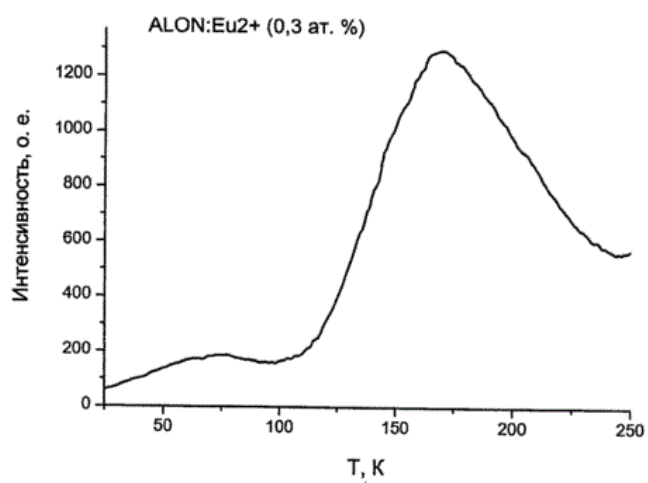
В используемой измерительной установке для охлаждения образца термолуминофора до температуры 8 К применяли оптический криостат с системой охлаждения, работающей по замкнутому циклу Гиффорда - Мак-Магона. Термолуминофор при температуре 8 К был облучен рентгеновским излучением, с той же дозой, что и Примере 1, то есть 1 кГр (флюенс $3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$). Регистрация кривых ТСЛ выполнена в интегральном режиме в диапазоне длин волн от ультрафиолетовых до красных, - до 650 нм, с использованием ФЭУ-130, при линейном нагреве со скоростью 6 К/мин в диапазоне температур 8-250 К.

Кривые ТСЛ термолуминофора $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$, активированного ионами европия с концентрацией 0,5 ат % Eu^{2+} , с добавками примеси железа (не более 0,08-0,1 мас %) и примеси углерода (не более 0,05 мас %) приведены на Фиг. 2. Самый низкотемпературный пик ТСЛ предложенного термолуминофора расположен при температуре 70-80 К. Основной рабочий пик для низкотемпературного диапазона для предложенного термолуминофора (в области температур 100-250 К) имеет максимум при 160-170 К. Он показан на Фиг. 2. Интенсивность обеих вышеуказанных пиков ТСЛ для термолуминофора с концентрацией 0,5 ат % Eu^{2+} в два раза выше, чем для образцов с концентрацией 0,3 ат % Eu^{2+} . Как показали дополнительные измерения концентрация допанта 0,5 ат % Eu^{2+} является оптимальной для данного типа термолуминофора. Дополнительная примесь железа, атомный номер которого ($Z=26$) в два раза превышает атомный номер Al ($Z=13$), обеспечивает при радиационном воздействии повышенное светозапасание и соответственно повышенный световыход термолуминесценции. Для предложенного термолуминофора на основе $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$ с концентрацией 0,5 ат % Eu^{2+} и с добавками примесей железа и углерода спектр свечения, имея максимум при 500 нм, захватывает и красную область. Последнее позволяет рекомендовать предложенный термолуминофор для создания дозиметрических систем с компактной PIN-фотодиодной регистрацией.

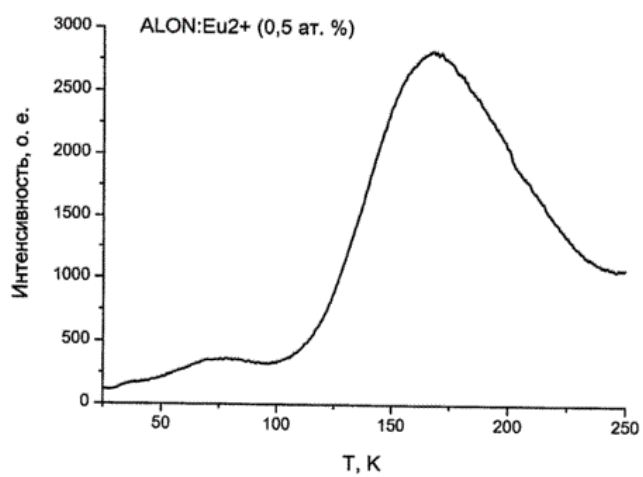
Диапазон измеряемых доз предлагаемого термолуминофора путем дополнительных измерений определен в области 0,1-50 кГр (флюенс $3 \cdot 10^{11} - 1,5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$) и выше.

Формула изобретения

Термолуминофор для низкотемпературной ТСЛ-дозиметрии на основе алона $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$, (не менее 96 мас. % в конечном продукте), получаемый методом восстановительного отжига смеси, состоящей из двух компонент: особо чистого оксида алюминия Al_2O_3 (первая компонента) и носителя активирующих примесей - технически чистого нитрида алюминия AlN (вторая компонента), отличающийся тем, что вторая компонента имеет состав: N₂ - не менее 33,0 мас. %, O₂ - не более 1,2 мас %, Fe - не более 0,08-0,1 мас %, C - не более 0,05 мас %, а примесь основных активирующих ионов - ионов европия Eu^{2+} в AlN составляет 0,3-0,5 ат. % отн. Al.

ТЕРМОЛЮМИНОФОР

Фиг. 1



Фиг. 2